

Japanese Unexamined Patent Application, First Publication
(Kokai), No. 2001-324836, published on November 22, 2001
(KAO CORP.)

A magenta toner in which Pigment Red 269 is used is disclosed in the claims. However, the shape of the toner is not described. With regard to the process for producing the toner, merely a production step employing a grinding method is disclosed in Examples. In contrast, the claimed invention recites that the color toner is spherical, and that the toner is produced in an aqueous medium.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-324836

(P2001-324836A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 G	9/09	G 0 3 G 15/01	J 2 H 0 0 5
	9/087	C 0 9 B 29/20	B 2 H 0 3 0
	9/097	G 0 3 G 9/08	3 6 1
	15/01		3 2 5
// C 0 9 B	29/20		3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-143271(P2000-143271)

(22) 出願日 平成12年5月16日(2000. 5. 16)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 日高 安啓

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74) 代理人 100095832

弁理士 細田 芳徳

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA21 CA04 CA08

CA21 CA28 DA03 DA04 EA10

2H030 AA00 AD01

(54) 【発明の名称】 マゼンタトナー

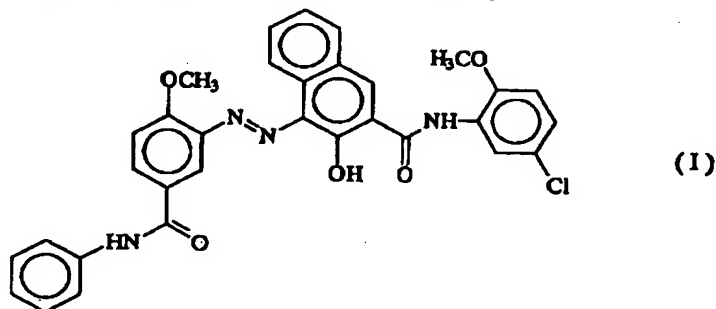
(57) 【要約】

【課題】優れた帯電性を有し、カブリやトナー落ち等を生じることなく、高画像濃度を有する画像が得られるとともに、優れた透明性をも兼ね備えたマゼンタトナー、

該マゼンタトナーを使用する画像形成方法を提供すること。

【解決手段】結着樹脂及び式(I)：

【化1】



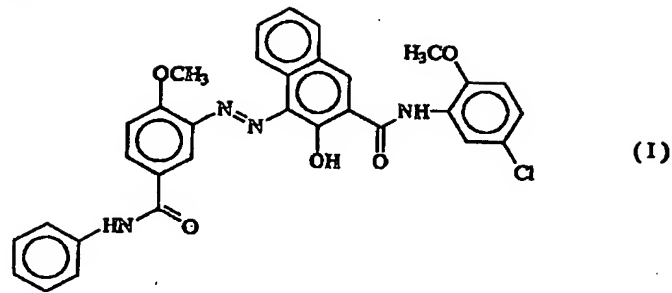
で表される化合物を含有してなるマゼンタトナー、並びにイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー及び黒トナーを用いるフルカラー画像の形成方法において、

該マゼンタトナーとして請求項1～4いずれか記載のマゼンタトナーを使用する画像形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂及び式(I)：

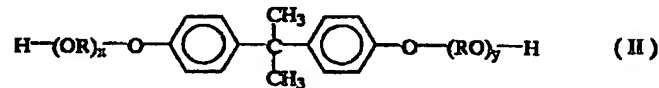
【化1】



で表される化合物を含有してなるマゼンタトナー。

【化2】

【請求項2】 結着樹脂が、式(II)：



(式中、Rは炭素数2又は3のアルキレン基、x及びyは正の数を示し、xとyの和は1～16である)で表される化合物を、アルコール成分中、5モル%以上含有したアルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合させて得られるポリエステルを含有してなる請求項1記載のマゼンタトナー。

【請求項3】 結着樹脂が、酸価が5mg KOH/g以下のポリエステルと4級アンモニウム塩を官能基として有するスチレン-アクリル樹脂を含有してなる請求項1記載のマゼンタトナー。

【請求項4】 トナーが正帯電性である請求項1～3いずれか記載のマゼンタトナー。

【請求項5】 イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー及び黒トナーを用いるフルカラー画像の形成方法において、該マゼンタトナーとして請求項1～4いずれか記載のマゼンタトナーを使用する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

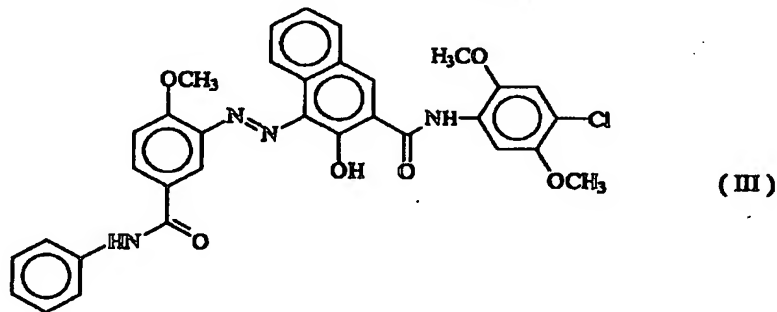
【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において形成される静電潜像の現像に用いられるマゼンタトナー及び該マゼンタトナーを使用する画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】マゼンタトナーとしては、通常、カーミン6B（ピグメント・レッド57：1）又はキナクリドン（ピグメント・レッド182）を着色剤として含有したトナーが使用されている。しかしながら、カーミン6Bを含有すると構造上どうしても水分を含んでしまうため、帯電量が低くなる。一方、キナクリドンを用いると帯電量は高くなるものの、コストがかかるうえ、着色力が弱く、多量に添加する必要が生じる。さらに、着色剤として、式(III)：

【0003】

【化3】



【0004】を有する化合物（ピグメント・レッド146）を含有したトナーも報告されているが、かかる着色剤により得られる画像は濃度が低く、着色力が弱いという欠点を有する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた帯電性を有し、カブリやトナー落ち等を生じることな

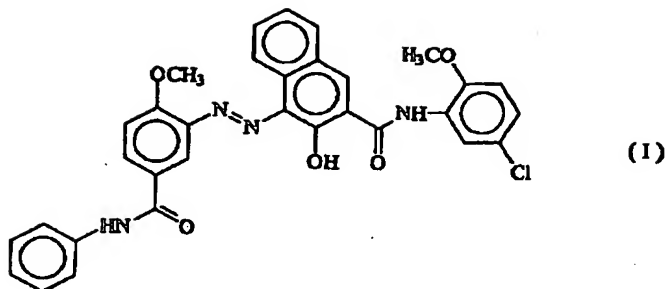
く、高画像濃度を有する画像が得られるとともに、優れた透明性をも兼ね備えたマゼンタトナー、該マゼンタトナーを使用する画像形成方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1) 結着樹脂及び式(I)：

【0007】

【化4】



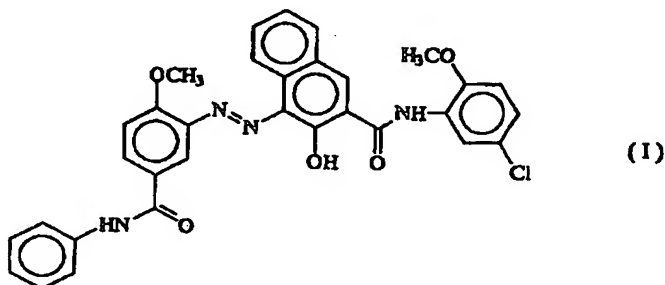
【0008】で表される化合物を含有してなるマゼンタトナー、並びに(2) イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナー及び黒トナーを用いるフルカラー画像の形成方法において、該マゼンタトナーとして前記(1)記載のマゼンタトナーを使用する画像形成方法、に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のマゼンタトナーは、着色剤として、式(I)：

【0010】

【化5】



【0011】で表される化合物を含有している点に1つの特徴を有する。式(I)で表される化合物は、トナー用着色剤として知られているピグメント・レッド146と構造が近似したものであるが、意外にもトナーの帯電量を低下させることがなく、かつ十分な着色力をも有する30ため、本発明において非常に優れたカラートナー用着色剤として使用することができる。

【0012】式(I)で表される化合物の含有量は、結着樹脂100重量部に対して、1~10重量部が好ましく、3~6重量部がより好ましい。

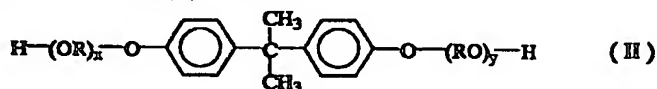
【0013】本発明における結着樹脂は、ポリエステル、スチレン-アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカー

ボネート、ポリウレタン等が挙げられるが、これらの中では、着色剤の分散性、定着性及び帯電性の観点から、ポリエステルを含有することが好ましい。ポリエステルの含有量は、結着樹脂中、50~100重量%が好ましく、90~100重量%がより好ましく、100重量%が特に好ましい。

【0014】ポリエステルは、アルコール成分とカルボン酸成分とを縮重合させて得られるが、アルコール成分中には、式(II)：

【0015】

【化6】



【0016】(式中、Rは炭素数2又は3のアルキレン基、x及びyは正の数を示し、xとyの和は1~16、好ましくは1.5~5.0である)で表される化合物が、5モル%以上、好ましくは50モル%以上、より好ましくは100モル%含有されていることが好ましい。

【0017】式(II)で表される化合物としては、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレン(炭素数2~3) 50

オキサイド(平均付加モル数1~16)付加物等が挙げられる。

【0018】他のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのアルキレン(炭素数2~4)オキサイド(平均付加モル数1~16)付加物等が挙げられる。

【0019】また、カルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン

酸等のジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクチルコハク酸等の炭素数1~20のアルキル基又は炭素数2~20のアルケニル基で置換されたコハク酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、それらの酸の無水物及びそれらの酸のアルキル（炭素数1~8）エステル等が挙げられる。

【0020】ポリエステルは、例えば、アルコール成分とカルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中にて、要すればエステル化触媒を用いて、180~250℃の温度で縮重合することにより製造することができる。

【0021】なお、本発明のトナーを正帯電性トナーとして用いる場合には、ポリエステルとともに、スチレン-アクリル樹脂を含有することが好ましい。

【0022】本発明において、スチレン-アクリル樹脂は、結着樹脂として優れた正帯電性を維持するために、4級アンモニウム塩を官能基として有することが好ましい。また、スチレン-アクリル樹脂は、ポリエステル樹脂との相溶性の点から（メタ）アクリル酸エステルを含有する共重合体であることが好ましく、本発明では、「FCA-201PS」、「FCA-78P」、「FCA-196」（以上、藤倉化成社製）等の市販品を好適に用いることができる。

【0023】また、スチレン-アクリル樹脂の軟化点は90~130℃、ガラス転移点は50~70℃、4級アンモニウム塩基含有モノマー量は5~40重量%、重量平均分子量は5,000~100,000が、それぞれ好ましい。

【0024】ポリエステルとスチレン-アクリル樹脂の重量比（ポリエステル/スチレン-アクリル樹脂）は、99.5/0.5~60/40が好ましく、99/1~90/10がより好ましい。

【0025】トナーの帯電性に係わらず、ポリエステルの軟化点は90~140℃、ガラス転移点は50~70℃が好ましい。

【0026】一方、トナーを正帯電性とする場合には、ポリエステルの酸価は好ましくは5mg KOH/g以下、より好ましくは1~5mg KOH/g、トナーを負帯電性とする場合には、ポリエステルの酸価は好ましくは1~40mg KOH/g、より好ましくは15~30mg KOH/gであり、水酸基価は、いずれの場合も、好ましくは10~80mg KOH/g、より好ましくは15~40mg KOH/gである。なお、ポリエステルの酸価の調整は、例えば、酸成分とアルコール成分の比率の調整により行なうことができる。

【0027】さらに、本発明のトナーには、荷電制御剤、離型剤、導電性調整剤、体質顔料、繊維状物質等の補強充填剤、酸化防止剤、老化防止剤、流動性向上剤、クリーニング性向上剤等の添加剤が、適宜添加されていてもよい。

【0028】本発明のトナーは、特に限定されず、例え

ば、結着樹脂、着色剤等をボールミル等の混合機で均一に混合した後、密閉式ニーダー又は1軸もしくは2軸の押出機等で熔融混練し、冷却、粉碎、分級する、混練粉碎法による粉碎トナーが挙げられる。さらに、トナーの表面には、必要に応じて疎水性シリカ等の流動性向上剤等を添加してもよい。このようにして得られるトナーの重量平均粒子径は、好ましくは3~15μmである。

【0029】本発明のマゼンタトナーは、磁性体微粉末を含有しないときは非磁性一成分現像法に、またはキャリアと混合して二成分現像法に用いることができるが、本発明のトナーはそれ自体優れた帯電性を有することから、例えば、非磁性現像ロールと該非磁性現像ロール上に形成されるトナー層の厚さを均一に規制しつつ摩擦帯電によりトナーに電荷を付与するブレードを有する現像装置に適用して非磁性一成分現像法として好適に用いることができる。

【0030】また、本発明のトナーを二成分現像法に用いる場合は、例えば、ボールミル等を用いて、マゼンタトナーと、ガラスビーズキャリア、鉄粉キャリア、フェライトキャリア、樹脂分散型キャリア等の平均粒子径40~200μmのキャリアと混合することにより、マゼンタ現像剤とすることができる。マゼンタ現像剤中のキャリアの含有量は、90~97重量%が好ましく、94~97重量%がより好ましい。

【0031】さらに、本発明のマゼンタトナーは、イエロートナー、シアントナー及び黒トナーとともに、フルカラー画像を形成する画像形成方法にも好適に用いることができる。

【0032】

【実施例】〔酸価及び水酸基価〕JIS K0070の方法により測定する。

【0033】〔ガラス転移点〕示差走査熱量計「DSC 210」（セイコー電子工業（株）製）を用いて昇温速度10℃/分で測定する。

【0034】樹脂製造例1

ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン2640g、ポリオキシエチレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン1050g、テレフタル酸1050g、イソドデセニルコハク酸360g及びトリメリット酸290g及び酸化ジブチル錫（エステル化触媒）13gを、窒素雰囲気下、230℃で攪拌しつつ、ASTM E28-67により測定した軟化点が121℃に達するまで反応させて、樹脂Aを得た。樹脂Aの酸価は25.2mg KOH/g、水酸基価は34.00mg KOH/g、ガラス転移点は60℃であった。

【0035】樹脂製造例2

テレフタル酸の使用量を950g、イソドデセニルコハク酸の使用量を330g、トリメリット酸の使用量を260gにそれぞれ変更し、軟化点が120℃に達するま

で反応させた以外は、樹脂製造例1と同様にして樹脂Bを得た。樹脂Bの酸価は3.0mg KOH/g、水酸基価は36.50mg KOH/g、ガラス転移点は60℃であった。

【0036】実施例1～4、比較例1～5

表1に示す結着樹脂100重量部、着色剤4重量部、荷電制御剤1重量部を、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、2軸押出機で熔融混練し、冷却後、粉碎、分級工程を経て、重量平均粒子径が9.0μmの粉体を得た。得られた粉体100重量部に、正帯電性トナー（実施例2、4、比較例4）には疎水性シリカ「HVK-2150」（ワッカー社製）を、負帯電性トナー（実施例1、3、比較例1～3、5）には疎水性シリカ「H-2000」（ワッカー社製）を、それぞれ0.5重量部を添加し、ヘンシェルミキサーで混合することにより、粉体に表面処理を施して、トナーを得た。さらに、実施例1、2、比較例1、2、4においては、トナー5重量部とシリコン樹脂にて被覆した平均粒子径50μmのフェライトキャリア95重量部とボールミルにて混合して、二成分系現像剤とした。

【0037】試験例1

実施例1、2、比較例1、2、4の現像剤を二成分系現像装置「プリテール550」（（株）リコー製）に、実施例3、4、比較例3、5のトナーを非磁性一成分系現

像装置「ページプレストN-4」（カシオ計算機（株）製）にそれぞれ実装し、印字率5%の画像を1万枚連続して印字した。耐刷後、少量の現像剤及びトナーを採取し、「q/mメーター」（エッピング社製）にてトナーの帯電量を測定した。さらに、カブリ、トナー落ちの程度を目視により観察し、以下の評価基準に従って評価するとともに、反射濃度計「RD-915」（マクベス社製）により測定した光学反射密度を画像濃度として求めた。結果を表1に示す。

【0038】〔カブリの評価基準〕

○：ほとんどなし

△：ややあり

×：あり

【0039】〔トナー落ちの評価基準〕

○：現像器よりトナーのふきだしなし

×：現像器よりトナーのふきだしあり

【0040】試験例2

試験例1と同じ装置に現像剤又はトナーを実装し、OHPシートに画像を印刷した。得られた画像の最大透過率を、「SZ-Σ80」（日本電色工業社製）により測定した。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	結着樹脂 ¹⁾	着色剤 ¹⁾	荷電制御剤 ¹⁾	現像装置	帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$)	カブリ	トナー 落ち	画像濃度	大 意 通 過
実施例 1	樹脂 A/100	着色剤 A	ポントロン B-84	二成分系	-20	○	○	1.55	88
実施例 2	樹脂 B/97 樹脂 C/3	着色剤 A	ポントロン P-51	二成分系	20	○	○	1.53	85
実施例 3	樹脂 A/100	着色剤 A	ポントロン B-84	一成分系	-15	○	○	1.58	90
実施例 4	樹脂 B/97 樹脂 C/3	着色剤 A	ポントロン P-51	一成分系	13	○	○	1.5	84
比較例 1	樹脂 A/100	PR-146	ポントロン B-84	二成分系	-10	○	○	1.4	75
比較例 2	樹脂 A/100	PR57:1	ポントロン B-84	二成分系	-10	△	×	1.68	87
比較例 3	樹脂 A/100	PR57:1	ポントロン B-84	一成分系	-8	×	×	1.69	86
比較例 4	樹脂 B/97 樹脂 C/3	PR57:1	ポントロン P-51	二成分系	-14	△	×	1.62	85
比較例 5	樹脂 A/100	PR-146	ポントロン B-84	一成分系	-14	○	○	1.36	78

1) 樹脂 C : スチレン-アクリル樹脂、「PCA-201PS」藤倉化成社製
 2) 着色剤 A : 式(1)で表される化合物「Permanent Carmine 3810」山陽色素社製
 PR-146 : 「Carmine PBD02」クラリアント社製
 PR57:1 : 「RCR-101」大日精化社製

3) ポントロン B-84 : オリエント化学工業社製、負帯電性荷電制御剤
 ポントロン P-51 : オリエント化学工業社製、正帯電性荷電制御剤

【0042】以上の結果から、実施例1～4のトナーは、耐刷後も優れた帯電性を有し、カブリやトナー落ちを生じることなく、高濃度かつ高透明性を有する画像が得られることが分かる。これに対し、比較例1～5のトナーはいずれも帯電性が不十分であることに加えて、本発明と同様の構造を有する着色剤を含有した比較例1、5のトナーは、カブリやトナー落ちはみられないものの、画像濃度が低く、透明性に欠け、カーミン6Bを

有した比較例2～4のトナーは、画像濃度が高く、透明性も良好なものの、カブリやトナー落ちが生じ、耐久性に欠ける。

【0043】

【発明の効果】本発明により、優れた帯電性を有し、カブリやトナー落ち等を生じることなく、高画像濃度を有する画像が得られるとともに、優れた透明性をも兼ね備えたマゼンタトナーを提供することが可能となった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

FI
G03G 9/08

テーマコード(参考)

351